

①

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-185606

⑤Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成4年(1992)7月2日
C 08 F 2/44	MCP	8215-4J	
2/24	MBP A	7107-4J	
	MBT B	7107-4J	
220/12	MLY	7242-4J	
C 08 J 3/16	CEY	7918-4F	
// C 08 L 33:00			

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全14頁)

⑭発明の名称 保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末およびその製造方法

⑯特 願 平2-314116

⑰出 願 平2(1990)11月21日

⑱発 明 者 大 島 宣 義 静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社
静岡研究所内

⑲発 明 者 野 中 正 規 静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社
静岡研究所内

⑳出 願 人 ヘキスト合成株式会社 東京都港区赤坂4丁目10番33号

㉑代 理 人 弁理士 渡辺 秀夫

明 細 書

1. 発明の名称

保護コロイド系再分散性アクリル樹脂

エマルジョン粉末およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンを噴霧乾燥して得た保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(2) ポリビニルアルコール系保護コロイドの平均重合度が300以下である、請求項1に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(3) 噴霧乾燥するエマルジョンが、平均粒子径20~100nmの保護コロイド系アクリル樹脂微粒子分散液である、請求項1または2に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(4) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、エマルジョン中に存在するポリビニルアルコール系保護コロイドとの合計量がエマルジョンの全固形分に対して5~50重量%の範囲になる量の水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥して得た、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(5) 噴霧乾燥したエマルジョン粉末に抗粘結剤を混合した請求項1ないし4のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリルエマルジョン粉末。

(6) エマルジョン粉末がエマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧して乾燥した粉末である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(7) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、エマルジョン中に存在するポリビニルアルコール系保護コロイドとの合計量がエマルジョンの全固形分に対して5~50重量%の範囲になる量の水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥して得た、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

コール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合してエマルジョンを製造しついで噴霧乾燥することと特徴とする、保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(8) 平均重合度300以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用した、請求項7に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(9) 平均粒子径20~100nmの保護コロイド系アクリル樹脂微粒子分散液を噴霧乾燥することと特徴とする、請求項7または請求項8に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(10) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、エマルジョン中に存在するポリビニルアルコ

ール系保護コロイドとの合計量がエマルジョンの全固形分に対して5~50重量%の範囲になる量の水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥したことを特徴とする、請求項7ないし9のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(11) エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧して乾燥することと特徴とする、請求項7ないし10のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は特定のポリビニルアルコール系保護コロイドを乳化剤としたアクリル樹脂エマルジョンを粉末化した再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末とその製造方法に関する。

(従来技術)

再分散性合成樹脂エマルジョン粉末は、合成樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することにより製造さ

れ、合成樹脂エマルジョンに比較して粉末であることにより取り扱いが容易で、水を含まないので輸送が容易、使用時には粉末を水に添加し攪拌することにより水中に再分散して、合成樹脂エマルジョンと同様に使用でき、接着剤、塗料用バインダー、水性インキ用バインダー、繊維仕上剤、等のほかコンクリート構造物、ブロック、パイル、モルタル、スレートなどのセメント製品への混入剤など広範な用途に使用されている。

しかしながら、水にて再分散しうる合成樹脂エマルジョン粉末として知られているものの多くは、ビニルアセテート重合体またはその共重合体、つまりビニルアセテート系樹脂エマルジョン粉末であった。

例えば、特公昭60-5081号公報等には40重量%以上のビニルアセテートと他の共重合性単量体との共重合体エマルジョン粉末の製造方法が記載されている。

そして、ビニルアセテート系樹脂はアルカリ性に劣りアルカリによりケン化反応を起こし性能が

劣化する。

一方アクリル系樹脂エマルジョンは種々の化学的、物理的性能がビニルアセテート系樹脂より優れているので各種の用途に使用され、ビニルアセテート樹脂の使用できない用途にも用いられている。

しかしながら再分散性の優れたアクリル系樹脂エマルジョンが知られていないのが現状である。

アクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥する試みも種々なされたが、いまだに再分散性に優れたアクリル系樹脂エマルジョン粉末は知られていない。

アクリル系樹脂エマルジョンの多くは、その製造時に乳化剤として界面活性剤が使用されており、これら界面活性剤を乳化剤として使用したアクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥するとアクリル系樹脂の粒子が2次粒子として凝集してしまい、エマルジョン粉末の水への再分散性が全く失われてしまう。

また、ポリビニルアルコールや、メチルセルロ

ースのごとき水溶性保護コロイドを用いたアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルもしくはこれらと共重合可能な単量体との重合体エマルジョン、ことに他の共重合成分に対するアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの共重合比率が70重量%以上の重合体エマルジョンを安定に製造することは、樹脂濃度が極めて低い場合を除いて困難であったため、これらのアクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥する試みは行われていなかった。樹脂濃度の低い、すなわち水の多いエマルジョンの噴霧乾燥は実質的に不可能である。

前述の通りアクリル系樹脂はビニルアセテート系合成樹脂に比較して優れた皮膜物性を有しているが、エマルジョン粉末の再分散性のよくないのが大きな欠点であり、その解決が望まれていた。

特に、再分散性や皮膜の性質などの点から、アクリル系樹脂エマルジョンの一次粒子ができるだけ小さい方が好ましいと考えられ、この様なアクリル系樹脂エマルジョン粉末が特に望まれていた。

量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンを噴霧乾燥して得た保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(2) ポリビニルアルコール系保護コロイドの平均重合度が300以下である、請求項1に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(3) 噴霧乾燥するエマルジョンが、平均粒子径20～100nmの保護コロイド系アクリル樹脂微粒子分散液である、請求項1または2に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(4) エマルジョンに水溶性添加剤を配合し、該水溶性添加剤とポリビニルアルコール系保護コロイドの合計量をエマルジョンの全固形分に対して5～50重量%としたエマルジョンを噴霧乾燥して得た、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(5) 噴霧乾燥したエマルジョン粉末に抗粘結

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は粉末を水に添加し攪拌することにより容易に再分散し、再分散液が生成する皮膜の物性に優れた再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末を提供するものである。

〔課題を解決した手段〕

本発明者らは、これらの要求に答えるため種々研究の結果、特定の重合度のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を乳化重合して製造したエマルジョンを噴霧乾燥することによって再分散性の優れたアクリル樹脂エマルジョン粉末が得られることを解明し前記課題を全て解決して本発明を完成した。本発明のアクリル樹脂エマルジョン粉末には平均粒子径20～100nmアクリル樹脂微粒子分散液の粉末も含まれる。

すなわち、本発明は

(1) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単

剤を混合した請求項1ないし4のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリルエマルジョン粉末。

(6) エマルジョン粉末がエマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧して乾燥した粉末である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末。

(7) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合してエマルジョンを製造しついで噴霧乾燥すること特徴とする、保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(8) 平均重合度300以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用した、請求項7に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(9) 平均粒子径20～100nmの保護コロイ

ド系アクリル樹脂微粒子分散液を噴霧乾燥することを特徴とする、請求項7または請求項8に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(10) 平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドを使用してアクリル系単量体を、所望により10重量%以下の共重合性単量体とともに乳化重合して製造したエマルジョンに、エマルジョン中に存在するポリビニルアルコール系保護コロイドとの合計量がエマルジョンの全固形分に対して、5～50重量%の範囲になる量の水溶性添加剤を配合し噴霧乾燥したことを特徴とする、請求項7ないし9のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。

(11) エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧して乾燥することを特徴とする、請求項7ないし10のいずれか1項に記載された保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の製造方法。」である。

量体が10%を越えると、生成するエマルジョンの粒子径が100nmより大きくなってしまふので、微粒子のアクリル樹脂エマルジョンから得られる粉末を形成する場合はこれらの共重合性の単量体はアクリル系単量体に対して10重量%以下とする必要がある。

これらの単量体の特に好ましい組み合わせとしてはアクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル-アクリル酸、アクリル酸ブチル-アクリル酸2エチルヘキシル-スチレン-アクリル酸などである。

特に、不飽和カルボン酸を併用すると、アクリル樹脂微粒子分散液の安定性を向上するばかりでなく、平均粒子径を小さくする効果がある。

重合性不飽和基を2個以上有する単量体も使用され、ジビニル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物、トリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ジアリル化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などが挙げられ、具体的には、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ

(作 用)

本発明で使用するアクリル系単量体としては、アルキル基の炭素原子が1～12個のアクリル酸エステルおよびアルキル基の炭素原子が1～12個のメタクリル酸エステルである。

またこれらと共重合する単量体としては、スチレン、メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、 α 位で分岐した飽和カルボン酸のビニルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸、ビニルホスフェート、アクリロニトリル、アクリルアミドおよびN-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、2ヒドロキシアルキルアクリレートなどの官能性単量体、その他エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがある。これら共重合性の単量体の使用量はアクリル系単量体に対して10重量%以下でなければならない。10重量%を越えると、アクリル系樹脂の優れた皮膜性能に悪影響が生じたり、再分散性が劣化するので避けなければならない。さらにこれらの単

(メタ)アクリレート、1,3-ブチルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルエキジエタン等である。

共重合性および架橋効果から、例えば、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、テトラアリルエキシエタン(TAE)、ジビニルベンゼンなどが適宜使用できる。

本発明で使用するポリビニルアルコール系保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、ブチラール化ポリビニルアルコール、チオール化ポリビニルアルコールなどのうち、ポリビニルアルコールの平均重合度が500以下のものが使用される。平均重合度が500を越えると良好なアクリル樹脂エマルジョンを形成できないため再分散性の良好なアクリル樹脂エマルジョン粉末が得られない。

また、ポリビニルアルコールの平均重合度を

500以下とすると、アクリル樹脂エマルジョンの粘度が低くなり、粉末化し易くなるとともに、水への再分散性が良好となる効果がある。

ポリビニルアルコールのケン化度については特に限定する必要はない。従って完全ケン化物でも部分ケン化物でもよい。ポリビニルアルコールの使用量は単量体100重量部にたいして、1～20重量部が好ましい。

本発明の保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の水への再分散性をより向上するために、水溶性添加剤を加えることが出来る。

水溶性添加剤の使用量は、エマルジョン製造時に使用された水溶性保護コロイドの使用量とも関係があり、噴霧乾燥前のエマルジョン固形分に対して、水溶性保護コロイドと水溶性添加剤の固形分を5～50重量%でなければならない。5重量%以下では、水への再分散性が充分とは言えず、50重量%以上では耐水性等が著しく低下して水溶性樹脂の性質に近くなりエマルジョン粉末としての特長が失われる。

次に本発明において使用する重合方法について説明する。すなわち、平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイド系を用いて、前記のアクリル系単量体を、所望により共重合単量体とともに乳化重合するのであるが、単量体の仕込み方法は回分方式でも、連続投入方式でも、また一部を先に仕込んで重合し、さらに残部を連続的に投入する方法でもよい。投入する単量体は純粋のままでもよいが、水と乳化剤を用いて単量体乳化液として投入してもよい。また使用する重合開始剤の種類によって、高温重合でもレッドックス重合でもよい。

乳化重合の重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、ブチルパーオキシドなどの過酸化物、およびこれら過酸化物と還元剤とを組合わせたレッドックス重合開始剤が用いられる。レッドックス重合開始剤として、過酸化水素とシ－アスコルビン酸の組合わせが好適である。

このような重合方法によると平均重合度500

水溶性添加剤として使用されるものとしては、保護コロイドとして使用される平均重合度500以下のポリビニルアルコールの他、水溶性保護コロイドとして作用する平均重合度500を超えるポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ、メチルセルローズ、澱粉誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド等が有用である。

また、水溶性高分子化合物も使用出来る。水溶性高分子化合物として、例えば、水溶性アルキッド樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性グアナミン樹脂、水溶性ナフタレンスルホン酸樹脂、水溶性アミノ樹脂、水溶性ポリアミド樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリカルボン酸塩、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、水溶性ポリオール樹脂、水溶性エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの溶性添加剤はエマルジョンに添加混合して噴霧乾燥すると均一に混合するので良好な結果がえられる。

～300のポリビニルアルコール系保護コロイドを用いた場合、濃度が約20重量%以下のアクリル樹脂微粒子分散液が得られるが、さらに濃度を高め約20重量%以上、たとえば40重量%のアクリル樹脂微粒子分散液を得るためには、重合系に連鎖移動剤を存在させると有効である。それはアクリル系単量体と平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドとの親和性が悪いいため、高濃度になると凝集するので連鎖移動剤を加えて親和性を改善すると乳化重合反応が安定に進行する効果がある。連鎖移動剤としては通常使用されるものでよい。その使用割合は連鎖移動剤の種類によって異なるので一律には規定できないが、代表的なものについて説明すると、メタノールを使用する場合は、単量体に対して5～35重量%、トリクロロエチレンを使用する場合は、同じく1～20重量%、アセトアルデヒドを使用する場合には、同じく0.01～3重量%、ドデシルメルカプタンを使用する場合は、同じく0.01～3重量%が適当である。

しかしながら、平均重合度が300未満のポリビニルアルコール系保護コロイドを用いると、アクリル系単量体との親和性が改善されるため、連鎖移動剤を使用しなくても、あるいは1重量%以下の極めて少量の使用で、高粘度のアクリル樹脂微粒子分散液が安定に得られる。噴霧乾燥の際には、連鎖移動剤は水分と一緒に排出し、エマルジョン粉末から除去される。

得られたアクリル樹脂エマルジョンを噴霧乾燥することにより本発明の再分散性と、皮膚物性に優れた保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末が得られる。

噴霧乾燥には、液体を噴霧して乾燥する通常の噴霧乾燥機が使用出来る。噴霧の形式により、ディスク式やノズル式などがあるが、いずれの方式も使用される。また、熱源としても、熱風や加熱水蒸気などが用いられる。

乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、エマルジョンの濃度、粘度、流量などによって選択すればよい。乾燥温度は100℃～150℃が好適

であり、この乾燥温度の範囲内で、十分に乾燥した粉末が得られるように、他の乾燥条件を設定することが好ましい。100℃未満では十分な乾燥が行われず、150℃を越えると、アクリル系樹脂の熱による変質が発生するために好ましくない。乾燥は充分に行う事が必要で、余分な水分はアクリル系樹脂エマルジョン粉末を凝集しブロック化する傾向がある。

本発明者らの研究によると、再分散性に優れたアクリル系樹脂エマルジョン粉末を得るには、アクリル系単量体またはこれらと共重合しうる単量体とを乳化重合する時点で平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドの存在が必要不可欠である。

本発明者は、乳化重合時に生成するアクリル系樹脂粒子が平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドと結合を生じ、これが樹脂粉末の再分散性に優れた作用効果を奏していると考える。

また、特に樹脂エマルジョンの噴霧乾燥を行っ

た時、平均重合度500以下のポリビニルアルコール系保護コロイドがアクリル系樹脂粒子同士の間を融着を阻害し、噴霧乾燥後の粉末中でアクリル系樹脂粒子が個々に存在することにより、粉末を水中で攪拌すると保護コロイドによりアクリル系樹脂粒子が分散し、優れた再分散性を発揮するものと考えている。特に、平均粒子径20～100nmの微細なアクリル系樹脂の一次粒子からなる樹脂粉末を得るためには、平均重合度300以下のポリビニルアルコール系保護コロイドの存在が必要である。アクリル系樹脂粒子の一次粒子が平均粒子径20～100nmと極めて微細であると分子量の小さいポリビニルアルコールがより効果的に働くものと考えている。

本発明者の研究により、界面活性剤を乳化剤として使用したアクリル系樹脂エマルジョンを噴霧乾燥したアクリル系樹脂エマルジョン粉末は、界面活性剤が低分子量であり、ポリビニルアルコール系保護コロイドのごときアクリル系樹脂粒子を融着から保護する効果がなく、噴霧乾燥時にアク

リル系樹脂粒子同士が融着し2次粒子を形成し、このためアクリル系樹脂エマルジョン粉末が全く再分散性を示さないことが説明された。

乳化重合する時点でポリビニルアルコール系保護コロイドの存在が必要不可欠であることは、界面活性剤を乳化剤として使用したアクリル系樹脂エマルジョンに同量のポリビニルアルコール系保護コロイドを後添加したものとの差によって明らかである。ポリビニルアルコール系保護コロイドを後添加しても、単にポリビニルアルコール系保護コロイドが水中に存在するというだけでアクリル系樹脂粒子との結合がないので、噴霧乾燥時にアクリル系樹脂粒子同士が融着し2次粒子の形成を防止する効果はなく、このアクリル系樹脂エマルジョン粉末も全く再分散性を示さない。

本発明のアクリル系樹脂エマルジョン粉末は再分散性に優れており、粉末を水中に添加し攪拌することにより、容易に再乳化しアクリル系樹脂エマルジョンと同様に使用することができる。

アクリル樹脂エマルジョン粒子の平均粒子径を

小さくし20~100nmとすると、水への再分散性が更に良好となり、再分散液が自然乾燥して生成する皮膜の形成性も良好となる。

本発明において、噴霧乾燥前にエマルジョンに保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末を使用する用途によりその用途で使用される各種添加剤を配合しておくことも出来る。例えば、接着剤用における粘性改良剤、保水剤、粘着付与剤、増粘剤など、塗料用バインダーや水性インキ用バインダー用における粘性改良剤、増粘剤、原料分散剤、安定剤など、繊維仕上剤用における繊維柔軟剤、増粘剤、平滑剤、帯電防止剤など、セメントやモルタルなどへの添加剤用におけるAE剤、減水剤、流動化剤、保水剤、増粘剤、防水剤なども適宜使用される。

本発明の保護コロイド系再分散性アクリル樹脂エマルジョン粉末の貯蔵安定性を向上するために、抗粘結剤を使用することも好ましい。エマルジョン粉末の貯蔵安定性とは、貯蔵中に粉末同士が粘結して凝集しブロック化してしまう傾向をいい、

樹脂の柔らかいものほどブロック化する傾向が強く、貯蔵安定性が悪いという。

抗粘結剤は噴霧乾燥後のエマルジョン粉末に添加し均一に混合しても良いが、エマルジョンを噴霧乾燥する際に、エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧することが、均一な混合を行うことができ、粘結防止効果のうえから有効である。同時に両者を噴霧して乾燥することが特に好ましい。

抗粘結剤としては、微粒子の無機粉末が好ましく、炭酸カルシウム、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト、等が使用され、特に平均粒子径が約0.01~0.5μmの無水珪酸、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウムなどが好ましい。抗粘結剤の使用量は特に限定されないが、エマルジョン粉末に対して2~20重量%の範囲で用いるのが好ましい。2重量%以下では抗粘結剤を使用した効果が得られず、20重量%以上では、無機粉末の含有量が多くなりすぎてエマルジョン粉末としての特徴が失われるので好ましくない。

つぎに、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

(実施例)

実施例1.

温度計、攪拌機、還流冷却器および滴下ロートを備えた内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行った。

ポリビニルアルコール

(ケン化度88モル%

平均重合度50)

20重量部

脱イオン水

170重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液を調整し、約15分間窒素置換を行った。

メタクリル酸メチル

50重量部

アクリル酸ブチル

50重量部

アクリル酸

1.5重量部

ついで前記の四ツ口フラスコを内温70℃に加熱し、12%過硫酸カリウム水溶液2.0重量部と先に用意した混合単量体溶液の10重量部を添

加して初期重合を行い、ついで残りの混合単量体溶液を約3時間にあたって滴下した。その間において、12%過硫酸カリウム水溶液3.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を70~80℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH7.5に中和した。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度40重量%、粘度200cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ50nmであった。この重合体分散液と重合体分散液の固形分にたいして5%の量の無水珪酸微粉末とを別々に120℃の熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径50μmの樹脂粉末を得た。

実施例2.

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行った。

ポリビニルアルコール
(ケン化度88モル%
平均重合度300) 30重量部
脱イオン水 520重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液を調整し、
約15分間窒素置換を行った。

メタクリル酸メチル 40重量部
アクリル酸ブチル 56重量部
アクリル酸 4.0重量部

ついで前記の四ツ口フラスコを内温70℃に加熱し、12%過硫酸カリウム水溶液2.0重量部と先に用意した混合単量体溶液の10重量部を添加して初期重合を行い、ついで残りの混合単量体溶液を約2.5時間にわたって滴下した。その間において、12%過硫酸カリウム水溶液3.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を70~80℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH7.5に中和した。

ポリビニルアルコール
(ケン化度85モル%
平均重合度100) 20重量部
脱イオン水 170重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液を調整し、
約15分間窒素置換を行った。

メタクリル酸メチル 47重量部
アクリル酸ブチル 50重量部
ジビニルベンゼン 3重量部
アクリル酸 1.5重量部

ついで前記の四ツ口フラスコを内温70℃に加熱し、12%過硫酸カリウム水溶液2.0重量部と先に用意した混合単量体溶液の10重量部を添加して初期重合を行い、ついで残りの混合単量体溶液を約3時間にわたって滴下した。その間において、12%過硫酸カリウム水溶液3.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を70~80℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH7.5に中和し

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度20重量%、粘度300cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ80nmであった。

重合体分散液 100重量部
ポリビニルアルコール
(ケン化度88モル%
平均重合度1500) 15重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液を120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径50 μ mの樹脂粉末を得た。

樹脂粉末100重量部に微粒子の炭酸カルシウム粉末8重量部を均一に混合した。

実施例3。

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行った。

た。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度40重量%、粘度300cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ60nmであった。この重合体分散液と重合体分散液の固形分にたいして5%の量の陸酸アルミニウム微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径50 μ mの樹脂粉末を得た。

実施例4。

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行った。

ポリビニルアルコール
(ケン化度98モル%
平均重合度500) 15重量部
脱イオン水 100重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液(乳化モノマー)を調整し、約15分間窒素置換を行った。

メタクリル酸メチル	20重量部
アクリル酸ブチル	29重量部
テトラアリルオキシエタン	1重量部
アクリル酸	2.0重量部
ニッサンプロノン208*	3重量部
脱イオン水	70重量部

* ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロックポリマーでHLB=18の非イオン性乳化剤(日本油脂製)

ついで前記の四ツ口フラスコを内温50℃に加熱し、10%過酸化水素水溶液2.0重量部と10%レーアスコルビン酸水溶液2.0重量部を添加し、先に用意した混合単量体の乳化液を約3時間にわたって滴下した。その間において、10%過酸化水素水溶液3.0重量部と10%レーアスコルビン酸水溶液3.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を50~60℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH7.5に中和した。

メタクリル酸メチル	55重量部
アクリル酸ブチル	45重量部

ついで前記の四ツ口フラスコを内温50℃に加熱し、10%過酸化水素水溶液2.0重量部と10%レーアスコルビン酸水溶液2.0重量部を添加し、先に用意した混合単量体溶液の10重量部を添加して初期重合を行い、ついで残りの混合単量体溶液約3時間にわたって滴下した。その間において、10%過酸化水素水溶液3.0重量部と10%レーアスコルビン酸水溶液3.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を50~60℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH7.5に中和した。得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度4.2重量%、粘度9000cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ70 μ mであった。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度20重量%、粘度400cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ90 μ mであった。この重合体分散液と重合体分散液の固形分にたいして5%の量の珪酸アルミニウム微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径50 μ mの樹脂粉末を得た。

実施例5.

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行なった。

ポリビニルアルコール (ケン化度88モル% 平均重合度300)	15重量部
メタノール	7重量部
脱イオン水	155重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液を調整し、約15分間窒素置換を行なった。

重合体分散液	100重量部
ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	15重量部
脱イオン水	50重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液を120℃の熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径4.5 μ mの樹脂粉末を得た。

実施例6.

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行なった。

アセトアセチル化ポリビニルアルコール (ケン化度99モル%、平均重合度500、 アセトアセチル化度5モル%、)	10重量部
メタノール	5重量部
アセトアルデヒド	1重量部
脱イオン水	170重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液を調整し、約15分間窒素置換を行なった。

メタクリル酸メチル	35重量部
スチレン	8重量部
アクリル酸ブチル	22重量部
アクリル酸2-エチルヘキシル	23重量部

アクリル酸	1.5重量部
-------	--------

ついで前記の四ツ口フラスコを内温50℃に加熱し、10%過酸化水素水溶液2.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液2.0重量部を添加し、先に用意した混合単量体溶液の10重量部を添加して初期重合を行い、ついで残りの混合単量体溶液約3時間にわたって滴下した。その間において、10%過酸化水素水溶液3.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液3.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を50~60℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH3.0に中和した。得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度35重量%、粘度8000cPの半透明の

ノマー)を調整し、約15分間窒素置換を行った。

メタクリル酸メチル	50重量部
アクリル酸ブチル	50重量部
イタコン酸	1.5重量部
ニッサンプロノン208	3重量部
脱イオン水	70重量部

ついで前記の四ツ口フラスコを内温50℃に加熱し、10%過酸化水素水溶液2.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液2.0重量部を添加し、先に用意した混合単量体の乳化液を約3時間にわたって滴下した。その間において、10%過酸化水素水溶液3.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液3.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を50~60℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH6.0に中和した。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度35重量%、粘度8000cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒

微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ40nmであった。

重合体分散液	100重量部
脱イオン水	40重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液を120℃の熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径60μmの樹脂粉末を得た。

樹脂粉末100重量部に微粒子の炭酸カルシウム粉末10重量部を均一に混合した。

実施例7.

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行った。

ポリビニルアルコール	
(ケン化度98モル%	
平均重合度500)	17重量部
メタノール	7重量部

脱イオン水	100重量部
-------	--------

別の容器に次の組成の混合単量体溶液(乳化モ

子径は濁度法によって測定したところ40nmであった。

重合体分散液	100重量部
メラミンホルマリン縮合物	
スルフォン酸塩	10重量部
脱イオン水	40重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして5%の量の無水珪酸粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径60μmの樹脂粉末を得た。

実施例8.

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行った。

ポリビニルアルコール	
(ケン化度88モル%	
平均重合度300)	17重量部
エタノール	18重量部
脱イオン水	156重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液（乳化モノマー）を調整し、約15分間窒素置換を行った。

メタクリル酸メチル	40重量部
アクリル酸ブチル	50重量部
アクリロニトリル	10重量部
テトラアリルオキシエタン	1重量部
アクリル酸	1.5重量部
ニッサンプロノン208	3重量部
脱イオン水	70重量部

ついで前記の四ツ口フラスコを内温60℃に加熱し、10%過酸化水素水溶液1.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液1.0重量部を添加し、先に用意した混合単量体の乳化液を約3時間にわたって滴下した。その間において、10%過酸化水素水溶液4.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液4.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を60～70℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH7.0に中和した。

エタノール	22重量部
脱イオン水	132重量部

別の容器に次の組成の混合単量体溶液を調整し、約15分間窒素置換を行った。

メタクリル酸メチル	50重量部
アクリル酸2-エチルヘキシル	50重量部
テトラアリルオキシエタン	0.5重量部
アクリル酸	1.5重量部

ついで前記の四ツ口フラスコを内温70℃に加熱し、10%過酸化水素水溶液1.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液1.0重量部を添加し、先に用意した混合単量体の乳化液を約4時間にわたって滴下した。その間において、10%過酸化水素水溶液4.0重量部と10%L-アスコルビン酸水溶液4.0重量部を滴下中及び滴下終了後に分割して添加した。滴下終了後、さらに約1時間内温を70～80℃に保って攪拌をつづけ、重合反応を完結したのち冷却し、10%アンモニア水でpH4.0に中和した。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度35重量%、粘度30,000cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ100nmであった。

重合体分散液	100重量部
ポリカルボン酸塩	10重量部
脱イオン水	100重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして10%の量の珪酸アルミニウム微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径70μmの樹脂粉末を得た。

実施例9.

実施例1と同様にして内容量500mlの四ツ口フラスコ中で次の組成の溶液を調整し、窒素置換を約15分間行った。

ポリビニルアルコール (ケン化度98モル% 平均重合度500)	20重量部
---------------------------------------	-------

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度43重量%、粘度2000cPの半透明の微粒子分散液であった。この微粒子分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ100nmであった。

重合体分散液	100重量部
脱イオン水	10重量部

を均一に混合して分散液とした。

この分散液と分散液の固形分にたいして10%の量の無水珪酸微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径60μmの樹脂粉末を得た。

比較例1.

実施例1において使用したポリビニルアルコール(ケン化度88モル%、平均重合度50)の代わりにポリビニルアルコール(ケン化度88モル%、平均重合度1,500)を使用した以外は実施例1と同様に乳化重合を行った。

乳化重合の途中で重合系が凝集しゲル状に固化

してしまい、重合体分散液を得ることができなかった。

実施例1のように噴霧して乾燥することはできなかった。

比較例2.

実施例1において使用したポリビニルアルコール(ケン化度88モル%、平均重合度50)の使用量20重量部を0.5重量部とした以外は、実施例1と同様に乳化重合を行った。

乳化重合の途中で重合系が凝集しゲル状に固化してしまい、重合体分散液を得ることができなかった。

実施例1のように噴霧して乾燥することはできなかった。

比較例3.

実施例1において使用した

ポリビニルアルコール

(ケン化度88モル%)

平均重合度50)

20重量部

脱イオン水

170重量部

を均一に混合して分散液とした。

粉の分散液と分散液の固形分にたいして8%の量の珪酸微粉末とを別々に120℃の熱風中に同時噴霧して乾燥し、平均粒径50 μ mの樹脂粉末を得た。

比較例5.

実施例1において使用した混合単量体溶液

メタクリル酸メチル

50重量部

アクリル酸ブチル

50重量部

アクリル酸

1.5重量部

の代わりに酢酸ビニル100重量部を使用した以外は実施例1と同様に乳化重合を行った。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度40重量%、粘度10,000cPの乳白色の分散液であった。この分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ1000nmであった。

得られた重合体分散液を実施例1と同様に噴霧して乾燥し、平均粒径50 μ mの樹脂粉末を得た。

比較例6.

実施例1において使用した混合単量体溶液

の代わりに

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

3重量部

ポリオキシエチレンラウリルエーテル

3重量部

脱イオン水

170重量部

とした以外は実施例1と同様に乳化重合を行った。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度37重量%、粘度1,000cPの乳白色の分散液であった。この分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ500nmであった。

得られた重合体分散液を実施例1と同様に噴霧して乾燥し、平均粒径50 μ mの樹脂粉末を得た。

比較例4.

比較例3で得られた重合体分散液を使用して

重合体分散液

100重量部

ポリビニルアルコール

(ケン化度88モル%)

平均重合度50)

20重量部

脱イオン水

50重量部

メタクリル酸メチル

50重量部

アクリル酸ブチル

50重量部

アクリル酸

1.5重量部

の代わりに

メタクリル酸メチル

25重量部

アクリル酸ブチル

25重量部

酢酸ビニル

50重量部

アクリル酸

1.5重量部

を使用した以外は実施例1と同様に乳化重合を行った。

得られた重合体分散液は凝固物がなく、固形分濃度40重量%、粘度9,000cPの乳白色の分散液であった。この分散液の平均粒子径は濁度法によって測定したところ800nmであった。

得られた重合体分散液を実施例1と同様に噴霧して乾燥し、平均粒径60 μ mの樹脂粉末を得た。

試験例1.

実施例1~9で得られた樹脂粉末と比較例3~6で得られた樹脂粉末について、樹脂粉末の再分

散性を比較するために、樹脂粉末100重量部を脱イオン水100重量部中に添加して攪拌機により充分攪拌して再分散性、外観およびその粘度を測定した。

試験結果は第1表の通りであった。

(以下余白)

第1表

	実 施 例									比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
再分散性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	樹脂粉末が得られず	樹脂粉末が得られず	悪	悪	良	良
外観	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	茶褐色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色			分離	分離	乳白色	乳白色
粘度(cP)	800	10,000	1,000	2,000	20,000	25,000	35,000	50,000	20,000			< 100	< 100	10,000	9,000
皮膜の生成性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	-	-	悪	悪	可	可
耐アルカリ性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	-	-	-	-	悪	悪
耐溶剤性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	-	-	悪**	悪**	良	良

**：再分散性の皮膜が得られなかったため、樹脂粉末について試験した。

(1) 再分散性

攪拌後、1時間静置して再分散液を観察する。

良 再分散液が均一で樹脂の沈降がわずかである。

悪 再分散液が透明な層と沈降した樹脂粉末の2層に分離してしまう。

(2) 外観

再分散液の外観を観察する。

(3) 粘度

最分散液の粘度をBH型粘度計で測定する。

試験例2。

試験例1.における再分散性の試験によって得られた再分散液を室温乾燥して生成する皮膚の物性を比較するために、最分散液をポリエチレンフィルム上に0.5mm厚に塗布して24時間室温乾燥して皮膚を生成し、皮膚の生成性、耐アルカリ性及び耐溶剤性を試験した。

試験結果は第1表の通りであった。

(1) 皮膚の生成性

良 均一な皮膚となり、強靱な皮膚がえられる。

可 均一な皮膚となるが皮膚に可換性がない。

悪 皮膚が得られない。

(2) 耐アルカリ性

皮膚10gを1規定の水酸化ナトリウム水溶液80ccで80℃1時間処理し、塩酸で逆滴定する。

良 未ケン化ポリマー80%以上

悪 未ケン化ポリマー80%以下

(3) 耐溶剤性

皮膚10gをメタノール90ccに24時間浸漬して皮膚の常態を観察する。

良 皮膚の溶解および膨潤が少ない。

悪 皮膚が溶解してしまうか、膨潤が著しい。